



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 19 005 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
H 01 J 49/40
H 01 J 49/06
H 01 J 43/00
G 01 N 23/00

DE 40 19 005 A 1

BEST AVAILABLE COPY

②1 Aktenzeichen: P 40 19 005.6
②2 Anmeldetag: 13. 6. 90
④3 Offenlegungstag: 19.12. 91

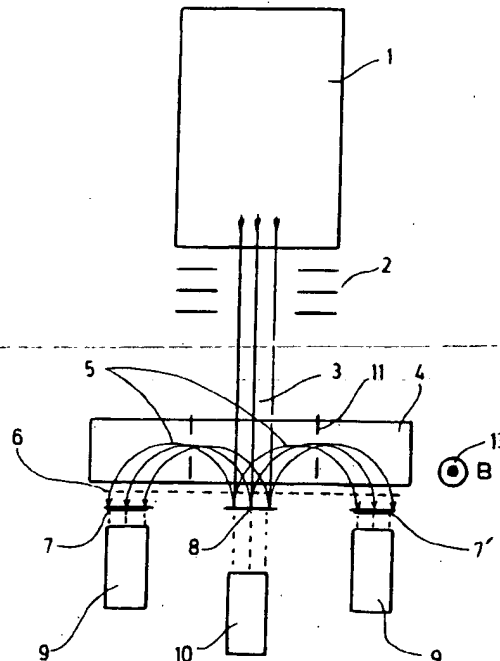
⑦1 Anmelder:
Finnigan Mat GmbH, 2800 Bremen, DE

⑦4 Vertreter:
Bolte, E., Dipl.-Ing.; Möller, F., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte; Böckmann, C., Dr., Rechtsanw., 2800
Bremen; Popp, E.,
Dipl.-Ing.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.pol.; Sajda, W.,
Dipl.-Phys.; Bohnenberger, J., Dipl.-Ing.Dr.phil.nat.;
Reinländer, C., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000
München

⑦2 Erfinder:
Gießmann, Ulrich-Peter, Dr., 2800 Bremen, DE;
Hillenkamp, Franz, Prof. Dr.; Karas, Michael, Dr.,
4400 Münster, DE

⑤4 Einrichtung und Verfahren zur Analyse von Ionen hoher Masse

⑤7 Detektoreinrichtung zur Analyse von Ionen hoher Masse unter Verwendung einer Flugzeit-Analysationsmethode (TOF), bestehend aus einem Massenspektrometer 1, Beschleunigungselektroden 2 und einem Magnetfeld und/oder elektrischem Feld, was dazu dient, die aus einer ersten Konversionsdynode 8 austretenden Sekundärionen 5 abzulenken, so daß die Sekundärionen je nach Polarität auf eine zweite 7 und dritte 7' Konversionsdynode auftreffen.



DE 40 19 005 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Einrichtung und ein Verfahren zur Analyse von Ionen hoher Masse unter Verwendung einer Flugzeit-Analysationsmethode (TOF). In dem primären Ionenstrahl des Spektrometers befinden sich sowohl positiv als auch negativ geladene Ionen. Insbesondere ist dieses Spektrometer zur Analyse von schweren Primärionen geeignet, wie sie beispielsweise bei organischen Ionen mit verhältnismäßig hohen Molekulargewichten auftreten können.

Eine ähnliche Einrichtung zum alternativen Nachweis von positiv und negativ geladenen Ionen am Ausgang eines Massenspektrometers wird in der DE-PS 28 25 760 vorgestellt. Mit dieser Einrichtung kann zur alternativen Messung von positiv und negativ geladenen Ionen eine rasche Umschaltung erfolgen, da lediglich die Spannung an der Konversionsdynode oder Umwandlungselektrode umgepolt zu werden braucht.

Mit einer derartigen Einrichtung können abwechselnd Spektren einer gleichen Probe von positiv und negativ geladenen Ionen aufgenommen werden.

Spektrometer zur Analyse von positiv und negativ geladenen Ionen bestehen in der Regel aus einem Sekundärelektronen-Vervielfacher, dessen erste Dynode Ionen von einem Massenspektrometer kommend aufteilt. Die erste Dynode wird dabei an ein im Kilovolt-Bereich liegendes Potential gelegt, so daß die aus dem Massenspektrometer austretenden Ionen durch das elektrische Feld beschleunigt werden und in Folge der aufgenommenen kinetischen Energie Sekundärprozesse auslösen können.

Es ist aus International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 69 (1986) 233–237 bekannt, daß organische Ionen mit einigen keV kinetischer Energie beim Auftreffen auf Oberflächen neben Elektronen auch eine Ionenemission hervorrufen. In verschiedenen Massenspektrometern wird dieses Phänomen genutzt, indem zum Nachweis negativer Ionen diese zunächst auf eine sog. Konversionsdynode gelenkt werden, von der dann positiv geladene Sekundärionen unterschiedlicher Herkunft auf den Sekundärelektronen-Vervielfacher beschleunigt werden, um dort Elektronen in bekannter Weise auszulösen. Derartige Methoden zur Analyse von Ionen hoher Masse werden in den Druckschriften DE 28 25 760, US-PE 44 23 324 und US-PS 48 10 882 vorgestellt und beschrieben.

Darüber hinaus gibt es in der Literatur zahlreiche Arbeiten über SID (Surface Included Dissociation), eine Technik, bei der durch Stoßprozesse Komplexe organischer Primärionen mit Oberflächen charakteristischer Sekundärionen (Fragmente) entstehen, deren nachfolgende Massenanalyse zur Strukturauflösung der Primärionen herangezogen wird.

Alle bisher bekannten massenspektrometrischen Detektoranordnungen mit sog. Nachbeschleunigung haben das Ziel, die Nachweisempfindlichkeit für hohe Massen durch verbesserte Sekundärelektronen-Ausbeute zu steigern. Üblicherweise werden dazu die im Massenspektrometer getrennten Ionen vor dem Auftreffen auf die elektronenauslösende Oberfläche auf typisch 20–30 keV beschleunigt. Diese auch als Konversionsdynode bezeichnete Elektrode ist so geschaltet, daß im Fall negativer Primärionen positive Sekundärionen und bei positiven Primärionen negative Sekundärionen/Elektronen zum Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) hin beschleunigt werden. Wenn dem Sekundärelektronen-Vervielfacher noch eine Photokathode vorgeschaltet

wird, werden negative Primärelektronen auf eine Elektrode beschleunigt, aus der dann Elektronen ausgelöst werden, da Photokathoden nur auf diese Weise ansprechen.

Bisher wurden die Sekundärionen direkt auf die erste Dynode bzw. die Frontseite einer sog. Mikrokanalplatte beschleunigt, um dort Elektronen auszulösen. Bei einer derartigen Ausführung wird mit Änderung des Potentials dieser Elektrode auch die Energie der in den Sekundärelektronen-Vervielfacher eintretenden Sekundärteilchen automatisch mit verändert bzw. deren Polarität festgelegt. Diese Detektoranordnung ist allerdings nur für einen begrenzten Anwendungsbereich zu verwenden.

Die Laserdesorption nach Hillenkamp hat erstmals einen analysierbaren Massenbereich für Biomoleküle oberhalb 50 000 dalton ermöglicht. Bis vor kurzem gab es kein Verfahren, welches erlaubt hätte, Proteine mit einem Molekulargewicht von 200 bis 300 000 dalton intakt zu ionisieren.

Ferner wurde in extensiven Experimenten festgestellt, daß beim Auftreffen derartiger Makromoleküle von einigen 10 keV kinetischer Energie, von den üblicherweise eingesetzten Konversionsdynoden Ionen bei der Polarität emittiert werden, die allein für den Nachweis der Primärionen verantwortlich sind. Elektronen haben in diesem Primärschritt für den Nachweis nur eine untergeordnete Bedeutung.

Keine der oben erwähnten Detektoreinrichtungen hat jedoch bisher bei Primärionen größer als 3000 dalton und im Bereich von 10 bis 50 keV kinetischer Energie eine befriedigende Ausbeute an Sekundärelektronen für ein zufriedenstellendes Signal hervorgebracht.

Daher ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachweisempfindlichkeit und Genauigkeit für Ionen hoher Masse mit einfachen und kostengünstigen Mitteln zu steigern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Detektoreinrichtung zur Analyse von Ionen hoher Masse unter Verwendung einer Flugzeit-Analysationsmethode (TOF) mit einem Massenspektrometer, Beschleunigungselektroden und einem Magnetfeld und/oder elektrischem Feld, was dazu dient, die aus einer ersten Konversionsdynode auftretenden Sekundärionen abzulenken, so daß die Sekundärionen je nach Polarität auf eine zweite bzw. dritte Konversionsdynode auf treffen, ausgerüstet ist.

Der Erfindung liegt die neue Erkenntnis zugrunde, daß bei größeren Primärionen ab ca. 3000 dalton und Ionenenergien im Bereich von 10 bis 50 keV mit wachsender Masse bzw. kleiner werdenden Energien an einer Konversionsdynode eines Sekundärelektronen-Vervielfachers oder einer Multikanalplatte zunehmend mehr Sekundärionen (Massenbereich bis etwa 200 dalton) entstehen und immer weniger Sekundärelektronen. Für eine herkömmliche, effiziente Verstärkung des Signals muß deshalb noch eine zweite Wandlung dieser Sekundärionen zu Elektronen erfolgen.

Bei der Verwendung eines Flugzeitanalysators (TOF), der als Simultanspektrometer für die Laserdesorption von Biomolekülen prädestiniert ist und einen unbeschränkten Massenbereich überstreicht, beobachtet man eine Verbreiterung des Ionensignals, die durch unterschiedliche Laufzeiten der verschiedenen, von der ersten Konversionsdynode emittierten Sekundärionen auf dem Weg zum Sekundärelektronen-Vervielfacher hervorgerufen wird, wobei die Massenselektion durch magnetische oder elektrische Felder als vorteilhafte Lö-

sung mit geringem technischen Aufwand erscheint. Daher kann im Falle massenunabhängiger Anfangsenergien der emittierten Sekundärionen ein permanentes Magnetfeld zwischen die erste und die zweite bzw. dritte Konversionsdynode gelegt werden und die gewünschte Masse durch Änderung der Extraktionsspannung eingestellt werden.

Eine magnetische Umlenkung von Elektronen von einer Prallplatte auf eine Mikrokanalplatte ist als Detektoranordnung für eine Flugzeit-Analysationsmethode in der Literatur beschrieben, ohne daß allerdings über einen Spalt ein Massenbereich von Sekundärionen ausgeblendet wurde. Die Verwendung eines elektrischen Ablenkfeldes oder Retarders bietet sich an, falls die Energie der emittierten Sekundärionen massenabhängig ist.

Wie oben erwähnt, erleiden die Sekundärionen auf dem Weg von der ersten zur zweiten Konversionsdynode aufgrund ihrer Verteilung über einen erheblichen Massenbereich eine Zeitdispersion, die zur zeitlichen Verschmierung des Signals und damit zu einem Verlust der Massenauflösung führt. Dieser Auflösungsverlust kann vorteilhafterweise durch eine elektronische Kompensationsmethode ausgeglichen werden, indem zunächst die Sekundärionen in einem elektrischen oder magnetischen Feld entsprechend ihrer Massen getrennt werden, was beispielsweise mittels eines Spaltes zur Detektion nur eines schmalen Massenbereiches oder nur einer bestimmtem Masse geschehen kann.

Die durch das elektrische oder magnetische Feld getrennten Sekundärionen werden dann mit einem Zeilen- oder einem anderen sog. Arraydetektor nachgewiesen. Die Signale der einzelnen Elemente des Detektors werden nun zeitlich so gegeneinander elektronisch verzögert und aufsummiert, daß alle Sekundärionen zum Nachweis herangezogen werden können, wobei jedoch die Laufzeitdispersion elektronisch kompensiert wird.

Ferner wird durch ein Gitter, das vor der ersten Konversionsdynode angeordnet ist und sich auf dem gleichen Potential wie die Konversionsdynode befindet und durch eine geeignete Formgebung der Elektrode der Felddurchgriff zwischen den beiden Konversionsdynoden optimiert, indem eine hohe Feldstärke zwischen einem kurzen Abstand der beiden Konversionsdynoden herrscht. Dadurch kann die Laufzeit der Ionen emittiert werden. Ein weiterer Vorteil dieser Erfindung ist darin zu sehen, daß durch Anlegen gepulster Spannungen Primär- oder Sekundärionen nur so lange transmittiert werden, wie — nach Aufnahme eines Übersichts-Spektrums — Primärionen einer bestimmten Spezies auf die erste Konversionsdynode prallen. Auf diese Weise kann man alle Sekundärionen aufsummieren und erhält trotzdem nur das Signal einer bestimmten Masse. Für jede Masse müssen allerdings getrennte Laserschüsse aufsummiert werden.

Bei einer Optimierung der Anzahl der Sekundärionen entgegengesetzter Polarität zu den Primärionen, was beispielsweise durch geeignete Wahl eines Oberflächenbelags der Konversionsdynode erreicht werden kann, kann bei effektivem Abziehen aller Sekundärionen ein Signal direkt von der Konversionsdynode abgenommen werden. Dieses Signal kann bei Bedarf dann noch differenziert werden.

Aufgrund der oben erwähnten neuen Erkenntnisse bezüglich der sich verändernden Energien mit wachsender Masse der Ionen an einer Konversionsdynode ist es daher sinnvoll, eine zweite Elektrode zwischen die ursprüngliche Konversionsdynode und den Sekundärelektronen-Verstärker zu schalten, die es erlaubt, durch

Wahl des Potentialunterschiedes zur ersten Dynode negative oder positive Sekundärionen abziehen, und auf deren Oberfläche dann nachfolgende Sekundärprozesse stattfinden können. Durch die zusätzliche Elektrode läßt sich der Nachweis der hochmolekularen Primärionen optimieren und den spezifischen Analysatoranforderungen anpassen. Bei Verwendung eines Photomultipliers z. B. können an dieser Elektrode die notwendigen Elektronen ausgelöst und zum Szintillator hin beschleunigt werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung finden sich in den Unteransprüchen wieder.

Unter Bezugnahme auf die Zeichnungen werden bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Detektoreinrichtung zur Analyse von Ionen hoher Masse;

Fig. 2 den prinzipiellen Aufbau einer Detektoreinrichtung zur Analyse von Ionen hoher Masse, wobei zur Verdeutlichung die prinzipielle Anordnung der unterschiedlichen elektrischen Potentiale dargestellt ist;

Fig. 3 eine zweifache Konversionsdynoden-Anordnung mit elektrostatischem Sektor als energiedispersives Element.

Fig. 4 eine zweifache Konversionsdynoden-Anordnung für negative Primär-/positive Sekundärionen ohne massendispersives Element;

In Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer Detektoreinrichtung zur Analyse von Ionen hoher Masse ersichtlich. Hierbei ist mit 1 ein Massenspektrometer bezeichnet, das, im Falle von Ionen mit hohem Molekulargewicht, vorzugsweise aus einem Flugzeitanalysator besteht. Dem Massenspektrometer in Strahlrichtung nachgeschaltet befindet sich eine Fokussiereinrichtung 2, die im wesentlichen aus mehreren Beschleunigungselektroden besteht. Hier werden die aus dem Massenspektrometer 1 austretenden Primärionen 3 beider Polaritäten auf eine Primärenergie beschleunigt und auf eine erste Konversionsdynode 8 gelenkt. Die von der ersten Konversionsdynode 8 transmittierten Teilchen werden von einem in Strahlrichtung angeordneten Sekundärelektronen-Vervielfacher aufgenommen und in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Durch den Aufprall der Primärionen aus dem Primärstrahl 3 auf die erste Konversionsdynode 8 entstehen hier Prozesse, die sog. Sekundärionen 5 beider Polaritäten erzeugen. Die so entstandenen Ionen werden von einer Ziehelektrode 6 abgesaugt und beschleunigt, wodurch sie in einen Magnetfeldbereich 4 der Feldstärke zwischen 0 und 300 Gauß gelangen. In Folge der unterschiedlichen Kraftausübung in bezug auf die Richtung der unterschiedlichen Polaritäten der Ionen, werden die erzeugten Ionen praktisch in zwei Ionenbahnen 5 aufgeteilt. Um die Divergenz dieser Bahnen in Grenzen zu halten, ist zwischen der ersten Konversionsdynode 8 und der zweiten bzw. dritten Konversionsdynode 7 und 7' eine Aperturblende 11 angeordnet, die die Strahlen gewissermaßen bündelt.

Durch Änderung der Extraktionsspannung an der Ziehelektrode 6 kann die gewünschte Masse eingestellt werden.

Die an der zweiten 7 bzw. dritten 7' Konversionsdynode erzeugten Teilchen werden dann jeweils in gesonderten Sekundärelektronen-Vervielfachern 9 gemessen und deren elektrische Signale in einem Spektrum zusammengestellt.

In Fig. 2 ist prinzipiell der gleiche Aufbau wie in Fig. 1 ersichtlich, wobei jedoch aus Gründen der Deutlichkeit

BEST AVAILABLE COPY

die elektrischen Potentiale der einzelnen Elemente mit eingezeichnet sind. Hier ist die Konversionsdynode 8 mit einer ersten regelbaren Spannungsquelle 14 verbunden, die einen verhältnismäßig hohen inneren Widerstand aufweisen kann, da der hier benötigte Strom sehr gering ist. Eine weitere regelbare Gleichspannungsquelle 16 dient dazu, der Ziehelektrode 6 ein Potential aufzuerlegen, um die erzeugten Ionen von der Oberfläche der Konversionsdynode 8 abzupumpen, d. h. zu beschleunigen, um sie dann je nach Polarität mit Hilfe des magnetischen Feldes zu separieren. Die abgepumpten negativen oder positiven Sekundärionen werden dann auf eine zweite Konversionsdynode 7 gelegt, die ebenfalls mit einer regelbaren Hochspannungsquelle 15 verbunden ist.

Die hier an dieser Konversionsdynode 7 erzeugten und austretenden Elektronen gelangen dann in den dafür vorgesehenen Sekundärelektronen-Vervielfacher 9, der ein elektrisches Signal zur weiteren Verarbeitung und Analyse abgibt.

Das gleiche gilt sinngemäß für die nicht im Bild dargestellte positive Ladung der Sekundärionen, die in Folge der Krafteinwirkung des magnetischen Feldes genau in entgegengesetzter Richtung zur Richtung der negativ geladenen Sekundärionen verlaufen.

Durch die zusätzliche Elektrode läßt sich somit der Nachweis der hochmolekularen Primärionen optimieren und den spezifischen Analysatoranforderungen anpassen.

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Spektren ist vorzugsweise ein Flugzeitanalysator zu verwenden, der als Simultanspektrometer für die Laserdesorption von Biomolekülen prädestiniert ist, da der zu messende und zu untersuchende Massenbereich der Ionen praktisch unbeschränkt ist. Das Prinzip eines Flugzeit-Spektrometers beruht auf der Messung eines Zeitintervalls, welches ein Teilchen zum Durchlaufen einer bestimmten Strecke benötigt und damit ein Maß für die Geschwindigkeit darstellt. Da die kinetische Energie eines Teilchens mit der Masse und der Geschwindigkeit dieses Teilchens korreliert ist, läßt sich aus der Messung der Flugstrecke und der Flugzeit eine genaue Bestimmung der kinetischen Energie bzw. der Masse erzielen. Zur Realisierung dieses Spektrometerprinzips ist es erforderlich, sowohl den Zeitpunkt des Abfluges am Beginn der Flugstrecke als auch den Zeitpunkt der Ankunft am Ende dieser Flugstrecke mit ausreichend kleiner Zeitsicherheit zu bestimmen. Da sowohl die Flugzeit als auch die Flugstrecke sehr genau gemessen werden kann, ist das Verhältnis der Flugzeit zur Flugstrecke ein Maß für die Energieauflösung des Spektrometers. Je nach Größe der beiden Parameter läßt sich die Meßgenauigkeit in gewissen Grenzen frei wählen.

Mit Hilfe moderner Elektronik lassen sich somit die Signale der einzelnen Elemente der Detektoreinrichtung zeitlich so verarbeiten, daß eine eventuell auftretende Zeitdispersion mit befriedigender Genauigkeit kompensiert werden kann.

Fig. 3 zeigt eine erfindungsgemäß zweifache Konversionsdynoden-Anordnung mit einem elektrostatischen Sektor 12 als energiedispersives Element. Auch hier treffen die positiv und negativ geladenen Ionen des Primärstrahls auf die erste Konversionsdynode 8, werden jedoch durch das energiedispersives Element 12 auf die zweite Konversionsdynode 7 fokussiert und erzeugen dort für das jeweilige Ion spezifische Elektronen, die wiederum in einen Sekundärelektronen-Vervielfacher beschleunigt werden, und dort mit Hilfe eines Szintilla-

tionszählers ein elektrisches Signal erzeugen, das zur Analyse der Primärionen herangezogen wird.

In Fig. 4 wird eine zweifache Konversionsdynoden-Anordnung für negative Primär- und positive Sekundärionen ohne massendispersives Element dargestellt. Genau wie in der Anordnung nach Fig. 1 treten die aus dem Massenspektrometer herausfliegenden Ionen in ein elektrisches Beschleunigungsfeld der Fokussierelektroden 2 ein und werden durch weitere Fokussiermaßnahmen auf die erste Konversionsdynode 8 gelenkt. Die in Rückstreuung erzeugten positiv und negativ geladenen Ionen treffen dann auf die zweite 7 und dritte 7' Konversionsdynode auf und erzeugen dort in gewohnter Weise Elektronen, die wiederum in Rückstreuung auf eine Analyseeinrichtung 9 prallen, ein Signal erzeugen und dieses Signal dann weiter in bekannter Weise elektronisch verarbeitet wird.

Mit den oben aufgezeigten Ausführungsformen einer Detektoreinrichtung bzw. einer Methode zur Analyse von Ionen hoher Masse unter Verwendung eines Flugzeit-spektrometers läßt sich die Nachweismempfindlichkeit für diese Art von Ionen erheblich steigern.

Patentansprüche

1. Detektoreinrichtung zur Analyse von Ionen hoher Masse unter Verwendung einer Flugzeit-Analysationsmethode (TOF), bestehend aus einem Massenspektrometer (1), Beschleunigungselektroden (2) und einem Magnetfeld und/oder elektrischem Feld, was dazu dient, die aus einer ersten Konversionsdynode (8) austretenden Sekundärionen (5) abzulenken, so daß die Sekundärionen (5) je nach Polarität auf eine zweite (7) und dritte (7') Konversionsdynode auftreffen.
2. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite und dritte Konversionsdynode (7, 7') im Strahlengang zwischen der ersten Konversionsdynode (8) und dem Sekundärelektronen-Vervielfacher (9) angeordnet ist.
3. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Wahl des Potentialunterschiedes zwischen der ersten Konversionsdynode (8) und der zweiten und dritten Konversionsdynode (7, 7') entweder negative oder positive Sekundärionen von der ersten Konversionsdynode (8) abgezogen werden.
4. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf der zweiten und dritten Konversionsdynode (7, 7') auf der Oberfläche Sekundärprozesse stattfinden.
5. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die auf der zweiten und dritten Konversionsdynode (7, 7') erzeugten Sekundärionen durch einen Sekundärelektronen-Vervielfacher oder eine Multikanalplatte nachgewiesen werden.
6. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in der ersten Konversionsdynode (8) erzeugten und hindurchtretenden Teilchen durch einen Sekundärelektronen-Vervielfacher oder eine Mikrokanalplatte (10) nachgewiesen werden.
7. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnetfeld (13) der Feldstärke von 0 bis 300 Gauß senkrecht zum Strahlengang (3) und der Sekundärionen (5) angeordnet ist.
8. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch

BEST AVAILABLE COPY

gekennzeichnet, daß ein elektrostatischer Sektor (12) im Strahlengang zwischen erster Konversionsdynode (8) und zweiter Konversionsdynode (7) als energiedispersives Element angeordnet ist.

9. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite und dritte Konversionsdynode (7, 7') in Rückstreugeometrie ohne massendispersives Element über der ersten Konversionsdynode (8) angeordnet ist.

10. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Magnetfeld und den Konversionsdynoden (8, 7, 7') eine Ziehelektrode (6) angeordnet ist.

11. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Ziehelektrode (6) an ein variables Gleichspannungspotential gelegt werden kann.

12. Detektoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Konversionsdynode (8) und zweite und dritte Konversionsdynode (7, 7') jeweils an ein variables Gleichspannungspotential (14, 15) gelegt werden können.

13. Verfahren zur Analyse von Ionen hoher Masse unter Verwendung einer Flugzeit-Analysationsmethode, dadurch gekennzeichnet, daß die aus einer ersten Konversionsdynode (8) austretenden Sekundärionen je nach Polarität auf eine zweite und dritte Konversionsdynode (7, 7') gelenkt werden und in einem Zeilen- oder Array-Detektor (9) nachgewiesen werden, wobei die Signale der einzelnen Nachweiselemente des Detektors zeitlich so gegeneinander elektronisch verzögert und aufsummiert werden, daß alle Sekundärionen zum Nachweis herangezogen werden und die Laufzeitdispersion elektronisch kompensiert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Primär- und/oder Sekundärionen zeitlich abgetastet werden, indem eine gepulste Spannung an die Konversionsdynoden gelegt wird, so daß nur so lange Primärund/oder Sekundärionen transmittiert werden, wie Primärionen einer bestimmten Spezies auf die erste Konversionsdynode (8) auftreffen.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Zahl der Sekundärionen entgegengesetzter Polarität zu den Primärionen durch einen geeigneten Oberflächenbelag der ersten Konversionsdynode (8) und ein effektives Abziehen aller Sekundärionen optimiert wird.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Signal direkt von der ersten Konversionsdynode (8) abgenommen wird, wenn alle Sekundärionen effektiv von der Konversionsdynode (8) abgezogen wurden.

17. Verfahren nach Anspruch 13 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß das direkt von der ersten Konversionsdynode (8) abgenommene Signal bei Bedarf differenziert wird.

18. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die aus einer ersten Konversionsdynode (8) austretenden Sekundärionen in einem elektrischen oder magnetischen Feld nach ihrer Masse selektiert und in einem Zeilen- oder ähnlichem Array-Detektor nachgewiesen werden.

19. Verfahren nach Anspruch 13 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß nur ein schmaler Massenbereich durch eine geeignete Blende zur Detektion ausgeblendet wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein Sekundärelektronen-Vervielfacher verwendet wird, um die von der zweiten und dritten Konversionsdynode (7, 7') ausgelösten Elektronen zu einem Szintillationszähler hin zu beschleunigen.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß ein Flugzeitanalysator als Simultanspektrometer verwendet wird.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

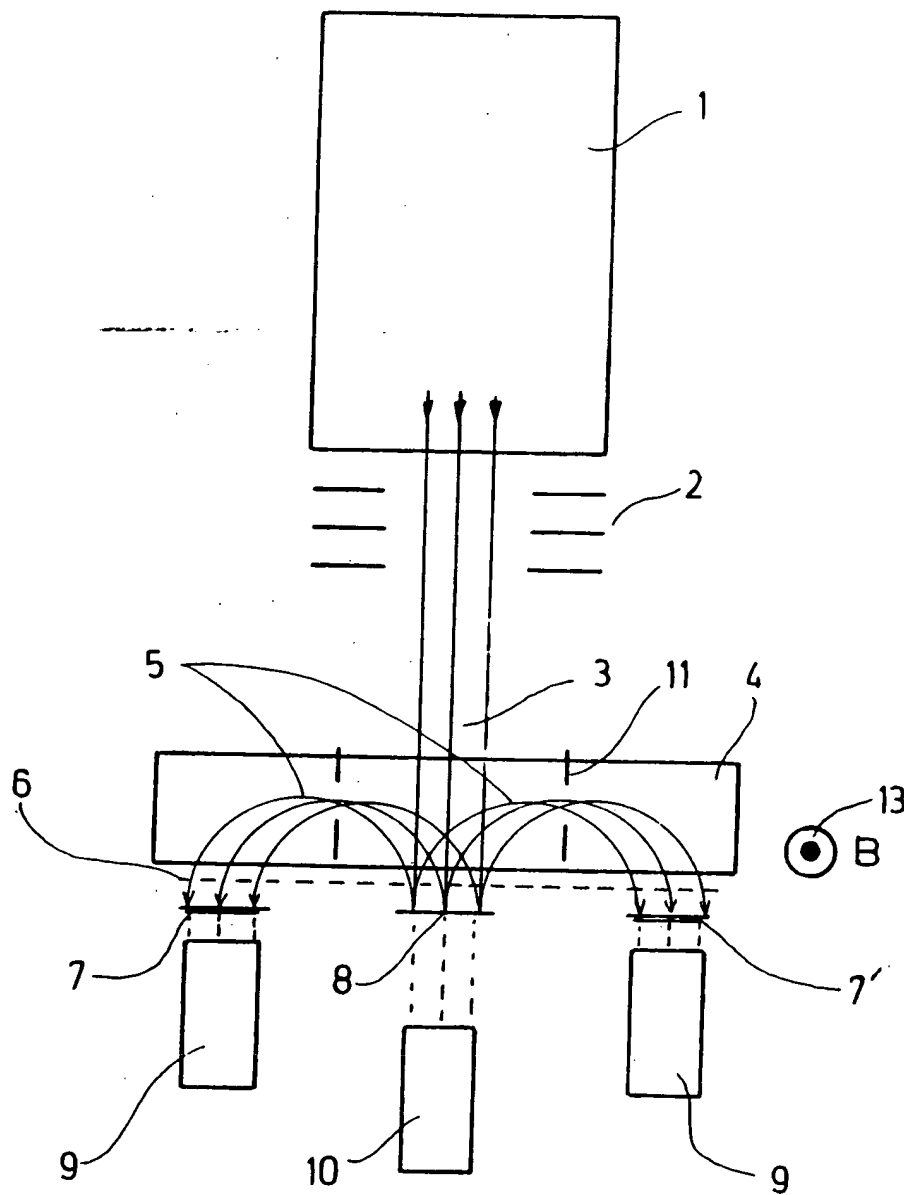


Fig. 1

BEST AVAILABLE COPY

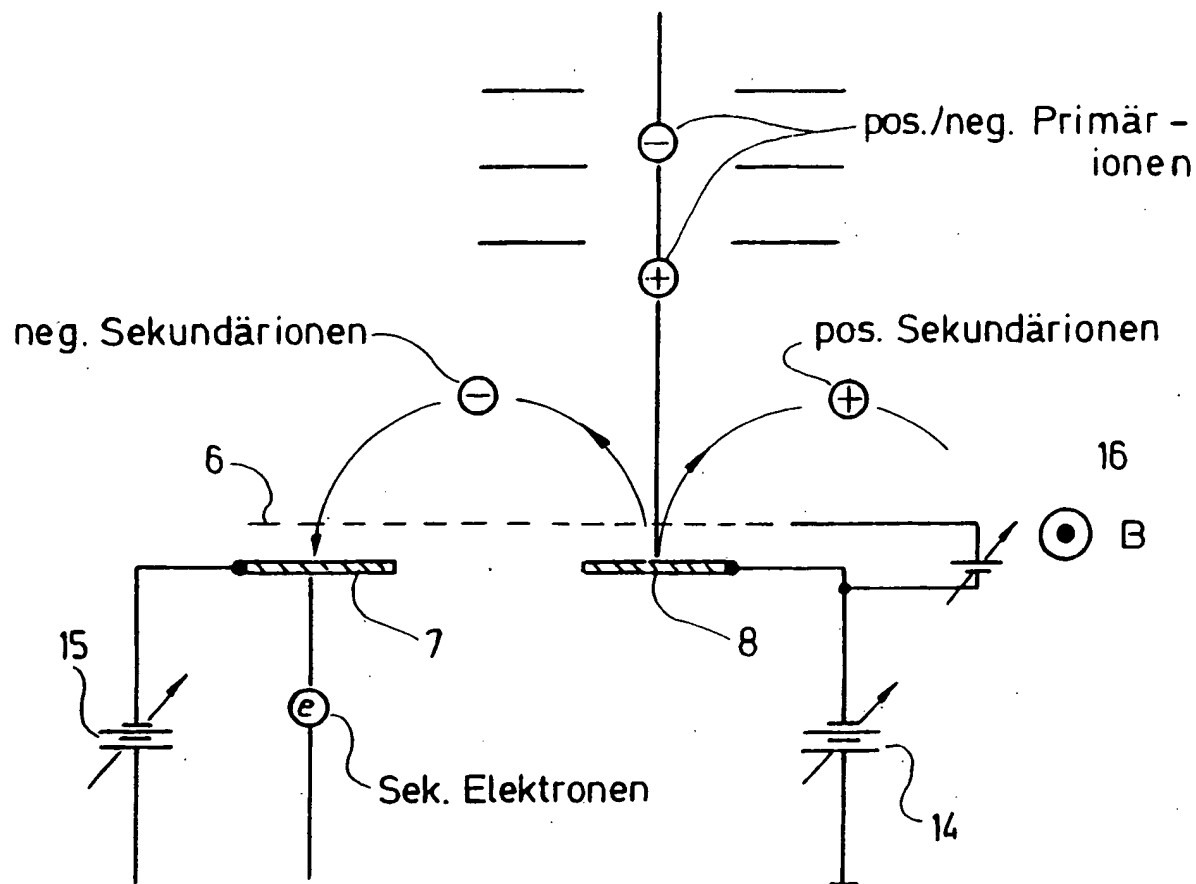


Fig. 2

BEST AVAILABLE COPY

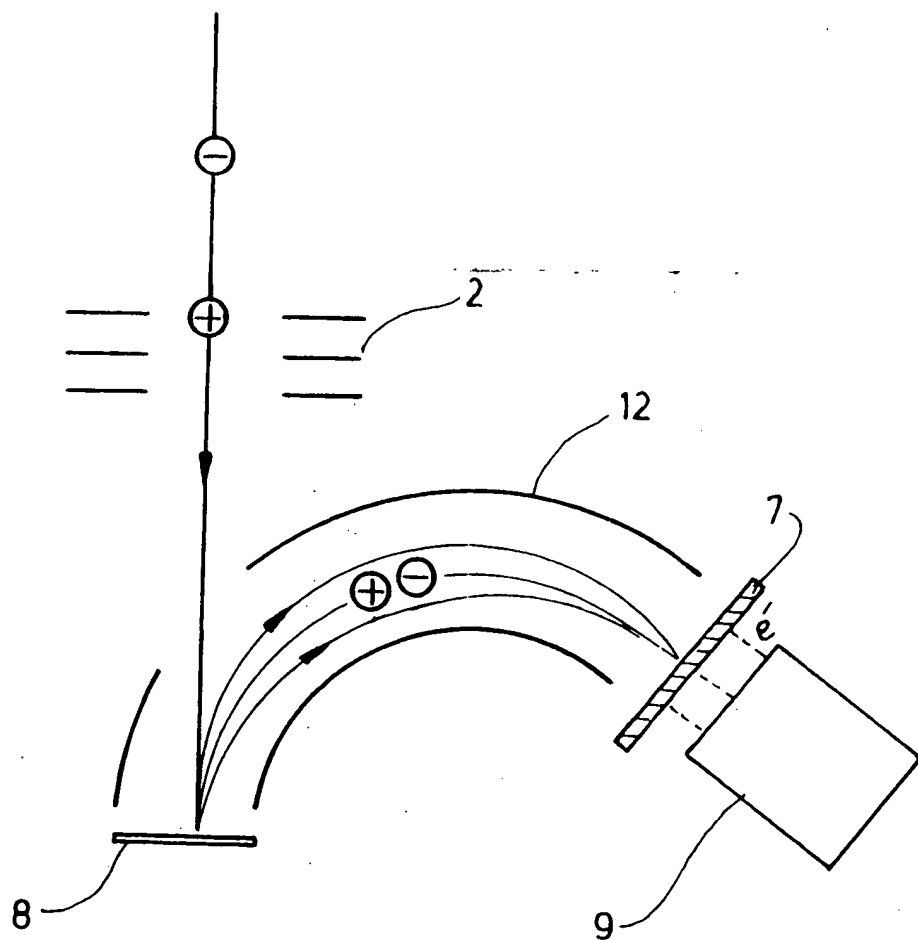


Fig. 3

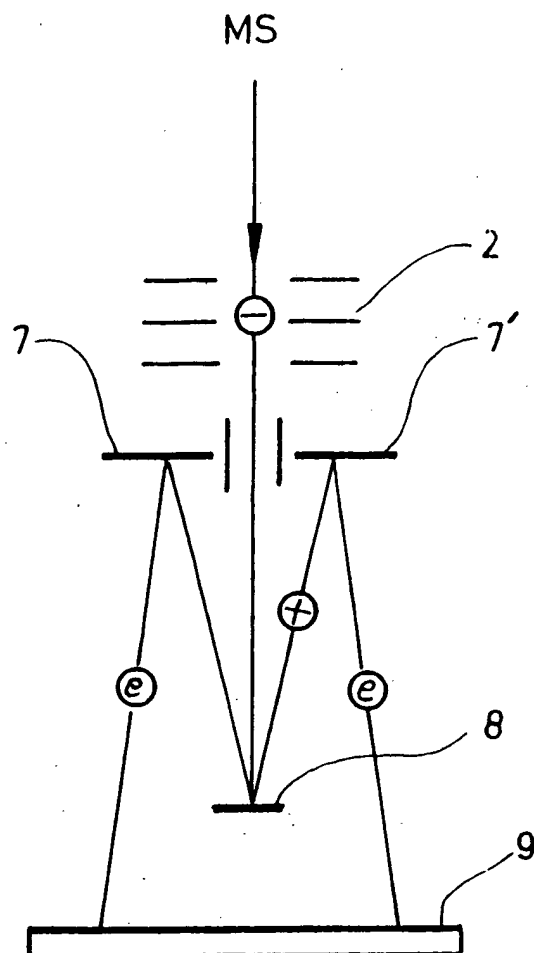


Fig. 4